



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 102 51 294 A1** 2004.05.19

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **102 51 294.9**  
(22) Anmeldetag: **04.11.2002**  
(43) Offenlegungstag: **19.05.2004**

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **C08L 77/00**  
**C08J 5/04**

(71) Anmelder:  
**EMS-Chemie AG, Domat, CH**

(74) Vertreter:  
**PFENNING MEINIG & PARTNER GbR, 80336  
München**

(72) Erfinder:  
**Schwitzer, Alwin Hermann, Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.,  
Domat, CH; Hewel, Manfred, Dipl.-Chem.  
Dr.rer.nat., Domat, CH; Schmid, Eduard, Dr.sc.nat.,  
Domat, CH; Laudonia, Ivano, Dipl.-Chem. HTL,  
Thusis, CH**

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

(54) Bezeichnung: **Polyamidformmasse, daraus herstellbare Formteile und deren Verwendung**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine neue Polyamidformmasse für hochglänzende, steife Polyamidformkörper, die eine Polyamidmischung, bestehend aus einem semikristallinen linearen Polyamid, einem speziellen verzweigten Pfropf-Polyamid sowie einem amorphen Polyamid und Verstärkungsstoffe sowie übliche Zusätze enthält.

### Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft verstärkte Polyamidformmassen mit verbesserten Verarbeitungsverhalten, erhöhter Fließfähigkeit und daraus hergestellte Formkörper mit verbesserter Oberflächenqualität und verbesserten mechanischen Eigenschaften, insbesondere im konditionierten Zustand nach Feuchtigkeitsaufnahme. Die erfindungsgemäße Formmasse eignet sich zur Herstellung von Formteilen, insbesondere mit grossen Wandstärken, oder anderen Halbzeugen oder Fertigteilen, die z.B. durch Extrusion, Extrusionsblasformen, Extrusionsstreckblasformen, Pultrusion, Spritzguss, Mikrospritzguss, GIT-Spritzguss, Spritzblasen oder anderen Verformungstechniken herstellbar sind.

### Stand der Technik

[0002] Verstärkte Polyamide spielen eine zunehmende Rolle im Bereich der technischen Konstruktionswerkstoffe, die neben hoher Steifigkeit, Zähigkeit und Wärmeformbeständigkeit für Einsätze im Sichtbereich eine optimale Oberflächenqualität zeigen müssen. Einsatzgebiete sind Innen- und Aussenteile im Bereich Automobil und anderer Transportbereiche, Gehäusematerial für Geräte und Apparate für die Telekommunikation, Unterhaltungselektronik, Haushaltsapparate, Maschinenbau, Heizungsbereich und Befestigungsteile für Installationen. Aussenteile, die der Bewitterung ausgesetzt sind, benötigen zusätzlich eine entsprechende Stabilisierung, um mehrere Jahre die notwendige Funktion zu gewährleisten.

[0003] Der besondere Vorteil von verstärkten Polyamiden liegt im aussergewöhnlich guten Verbund zwischen Polymermatrix und Verstärkungstoffen. Dadurch sind hohe Verstärkungsgrade, die zu hochsteifen Produkten führen, möglich, die aufgrund der niederen Schmelzviskosität von Polyamiden im Spritzgussverfahren gut verarbeitbar sind.

[0004] Nachteile von verstärkten Polyamidformmassen wie beispielsweise glasfaserverstärktes Polyamid 6 (PA6) liegen im starken Abfall der mechanischen Eigenschaften (Steifigkeit, Bruchspannung) und im starken Anstieg der Bruchdehnung durch Wasseraufnahme im Normklima.

[0005] Hohe Anteile an Verstärkungstoffen, wie beispielsweise Glasfasern, Carbonfasern oder andere, in einer schnell erstarrenden, teilkristallinen Polymermatrix reduzieren die Fließfähigkeit beispielsweise bei der Spritzgiessverarbeitung und führen zu reduzierter Oberflächenqualität. Deshalb führen verstärkte Formmassen aus teilkristallinen Polyamiden (PA6, PA66, PA6T/66 etc.) aufgrund der hohen Schmelztemperatur und einer sehr hohen Kristallisationsgeschwindigkeit zu schlechten Oberflächen insbesondere bei hohen Verstärkungsanteilen und bei Formteilen mit hoher Wandstärke. In diesen Fällen versucht man den Füllgrad niedrig zu halten und die Steifigkeit durch Verrippung zu erzielen.

[0006] Es ist bekannt, dass durch verzweigte Polymere die Fließfähigkeit von Polymerschmelzen erhöht und die Lösungsviskositäten/Schmelzviskositäten abgesenkt werden können. Verzweigte Polyamide zur Fließverbesserung sind ebenso bekannt und Ihre Herstellung kann über verschiedene Arten erfolgen.

[0007] In der EP 1 120 443 A2 werden transparente Polyamidmischungen beschrieben, in der zur Fließverbesserung eine verzweigte Polyamidkomponente auf Basis des transparenten Polyamids eingesetzt wird. Die resultierenden, unverstärkten Mischungen sind steifer aber geringer in der Kerbschlagzähigkeit als die rein transparenten Polyamide. Das verzweigte Polyamid wird über ein Polyamin-Dendrimer hergestellt. Als Basis der Mischungen müssen transparente Polyamide eingesetzt werden und die Mischungen müssen transparent bleiben.

[0008] Auch EP 0 672 703 A1 beschreibt den Aufbau von verzweigten, sternförmigen Polyamiden aus linearen Polyamiden mit Dendrimeren als Verzweigern zur Fließverbesserung.

[0009] Der Aufbau von sternförmigen Polyamiden aus Lactamen wird in der EP 0 832 149 B1 durch einen 2-stufigen Prozess mit einem Triazinderivat oder einem trifunktionellen Amin als Verzweiger beschrieben. Die resultierenden sternförmigen (3 Arme) Polyamide zeigen eine Reduktion der Schmelz- und Lösungsviskosität. Weiterhin liefert die Lactampolymerisation mit den Verzweigern eine Mischung aus niedermolekularen, linearen Polyamiden und verzweigten Polyamiden.

[0010] Die Herstellung von H-förmigen Polyamiden aus Lactamen oder Aminocarbonsäuren mit mindestens trifunktionellen Aminen (Dendrimere) oder trifunktionellen Carbonsäuren als verzweigende Strukturen ist aus DE 19 654 179 A1 bekannt. Die H-förmigen Polyamide zeigen ein verbessertes Fließverhalten mit guten mechanischen Eigenschaften. In dieser Schrift wird nur auf die Herstellung der verzweigten Polyamide eingegangen und keine verstärkten Formmassen beschrieben.

[0011] Verfahren zur Herstellung von verzweigten Pfropfpolyamiden (AB-Typ), welche als unverstärkte Blendkomponente oder als Schmelzkleber verwendbar sind, aus Diaminen und Dicarbonsäuren über Vorkondensate, die zu vernetzen scheinen, oder über einen hydrolytischen Abbau von z.B. PA66 mit Polyaminen als verzweigende Struktur werden in EP 1 065 232 A2 beschrieben.

[0012] Weiterhin sind aus der EP 1 065 236 A2 hydrolysestabile, niederviskose, verzweigte Polyamide bekannt die in einem Batchverfahren aus Caprolactam und einem Polyamin hergestellt werden. Die erhaltenen

Polyamide werden vorzugsweise als unverstärkte lösemittel- und kraftstoffbeständige Formmassen eingesetzt.

[0013] In der US 5,480,994 werden hochverzweigte, hyperbranched Polyamide/Polyester vorgestellt, die mit semikristallinen oder amorphen Thermoplasten zur molekularen Verstärkung gemischt werden.

[0014] In dem oben aufgeführten Stand der Technik werden aber keine verstärkten, Polyamidformmassen mit verzweigten Polyamiden beschrieben, und die Auswirkung der verzweigten Polyamide auf die Fließfähigkeit der verstärkten Formmassen und die mechanischen Eigenschaften, auch nach Feuchtigkeitsaufnahme, und die Oberflächenqualität von daraus hergestellten Formteilen wird nicht beschrieben.

[0015] Die WO 0 068 298 beschreibt die Herstellung von hochverzweigten, hyperbranched, dendrimer ähnlichen Polyamiden (PA6) mit kurzen PA6 Armen, von 2–10 Caprolactam-Einheiten pro Arm, als Additiv zur Schmelzflussverbesserung von verstärkten, thermoplastischen Formmassen. Die so hergestellten Formmassen zeichnen sich durch eine höhere Bruchspannung und einen höheren Tg aus.

[0016] Auch in der EP 1099 727 A2 werden verstärkte Polyamidformmassen vorgestellt. Sie bestehen aus Mischungen von thermoplastischen Polyamiden mit hochverzweigten, sogenannten hyperbranched, Polyetherimiden, die durch die Polymerisation von 1-Oxazolinen erhalten werden. Die Formmassen zeichnen sich durch eine verbesserte Fließfähigkeit und eine Reduktion des kristallinen Anteils aus.

[0017] In der WO 0 196 474 wird die visuelle Oberflächenverbesserung von Spritzgussteilen beschrieben, in dem man lineare teilkristalline Polyamide mit stark verzweigtem, Polyamid 6, mit kurzen Polyamid 6 Armen, und Verstärkungsstoffen mischt.

[0018] Auch in diesem Stand der Technik wird keine Lösung für Formkörper aus verstärkten Polyamidmischungen mit ansprechender Oberflächenqualität und guten mechanischen Eigenschaften nach Feuchtigkeitsaufnahme gegeben. Weiterhin sind die Herstellungsweisen der verzweigten Polyamide zur Fließverbesserung in den aufgeführten Schriften meist sehr aufwendig mit zum Teil mehrstufigen Prozessen, oder sie liefern keine definierten Strukturen, oder die Strukturen zur Verzweigung sind sehr teuer und stehen in keinem Verhältnis zu ihrem Nutzen.

#### Aufgabenstellung

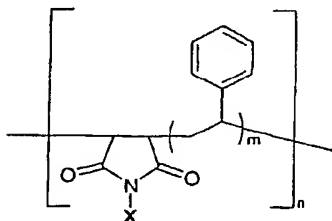
[0019] Aufgabe ist es daher, Polyamidformmassen zu finden, die bei hohen Füllgraden eine hohe Schmelzfließfähigkeit besitzen und einen hohen Glanz an Formteilen zeigen. Die Formmassen sollen im trockenen und konditionierten Zustand möglichst geringe Differenzen in den mechanischen Eigenschaften aufweisen, möglichst hohe Wärmeformbeständigkeiten und moderate Verarbeitungstemperaturen besitzen.

[0020] Diese Aufgabe wird in bezug auf die Formmasse durch die Merkmale des Anspruchs 1 und in bezug auf die Formteile auch die Merkmale des Anspruchs 15 gelöst. Die Unteransprüche zeigen vorteilhafte Weiterbildungen auf.

[0021] Überraschenderweise wurde somit gefunden, dass durch den Zusatz von verzweigten, hochfließfähigen Pfropf-Polyamiden, die sich aus linearen, semikristallinen Polyamiden ableiten, zu linearen semikristallinen Polyamiden und amorphen Polyamiden Formmassen erhalten werden, die bei hohen Verstärkungsanteilen eine hohe Steifigkeit, eine hohe Bruchspannung, eine hohe Schlagzähigkeit auch nach Feuchtigkeitsaufnahme zeigen und eine hohe Fließfähigkeit der Schmelze bzw. eine niedere Lösungsviskosität besitzen und daraus hergestellte Formkörper eine hohe Oberflächenqualität aufweisen.

[0022] Wesentlich bei der Polyamidmischung A) ist dabei nicht nur, daß sie eine Kombination eines semikristallinen linearen Polyamids a) mit einem verzweigten Pfropfpolyamid b) aufweist, sondern daß das Pfropfpolyamid b) besondere Bedingungen erfüllen muß.

[0023] Gemäß Patentanspruch 1 ist das Pfropfpolyamid b1) aus einer Styrol-Maleinimid-Grundstruktureinheit der allgemeinen Formel 1



wobei m für 1–5 und n für 3–15 steht aufgebaut, wobei die Molmasse der Grundstruktureinheit zwischen 600 und 9000 g/mol liegt und daß an der Stelle x eine Polyaminsäurekette angepfropft wurde. Ein derartiges Pfropfpolyamid ist grundsätzlich im Stand der Technik bekannt. Hierzu und auf ein diesbezügliches Verfahren zur Herstellung von derartigen Pfropfpolyamiden wird auf die EP 0 409 115 B1 verwiesen. Auf den Offenbarungsginhalt dieses Dokumentes wird ausdrücklich Bezug genommen. Bevorzugt ist es danach, wenn die Styrol-

maleinimid-Grundstruktureinheit der Formel I über Imidbindungen bei x mit den Polyaminsäureketten verknüpft ist. Ganz besonders bevorzugt liegt dann die Molmasse zwischen 10.000 und 100.000 g/mol.

[0024] Eine weitere Möglichkeit besteht darin, daß ein Ppropfpolyamid b.2.) eingesetzt wird, das erhalten worden ist durch hydrolytische Polymerisation aus Aminosäuren und/oder Lactamen als Grundbausteinen, wobei bevorzugt mindestens 50 Gew.-% der Polymermoleküle mehr als eine Kettenverzweigung besitzen. Bei der Herstellung werden dabei der Schmelze der Grundmonomeren verzweigten wirkenden Komponenten in folgender Zusammensetzung zugesetzt:

b.2.1) 5–150 µMol/g Polymeres eines mindestens trifunktionellen, aus einem Amin oder einer Carbonsäure bestehenden Monomer sowie

b.2.2) 2–100 µMol/g Polymeres eines mindestens trifunktionellen, wenn b.2.1 ein Amin ist aus einer Carbonsäure oder wenn b.2.1 eine Carbonsäure ist, aus einem Amin bestehenden Monomeren.

Gegebenenfalls kann noch 5 bis 450 µMol/g Polymeres eines bei einer üblichen Polykondensation monofunktionell wirkenden Monomeren zugesetzt werden.

[0025] Derartige Ppropfpolyamide sind in der EP 0 345 648 A2 beschrieben auf dessen Offenbarungsgehalt wird deshalb ebenfalls ausdrücklich Bezug genommen.

[0026] Von besonderer Bedeutung ist dabei, dass das Ppropf-Polyamid b) sich bevorzugt von PA6, PA11 und/oder PA12 ableitet und mehr als 3 Arme besitzt. Die Molekulargewichte der einzelnen Arme müssen hoch genug sein um ein Verhakungshetzwerk auszubilden um dadurch keinen Abfall der Zähigkeit zu erzeugen. Bevorzugt ist es ebenfalls, wenn die relative Viskosität (1% in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 23°C) < 2,2 und 30°C über der Schmelztemperatur eine Schmelzeviskosität ( $\eta = 500/s$ ) < 50 Pas beträgt. Weiterhin ist es wichtig, dass, bei Mischungen das zahlenmittlere und gewichtsmittlere Molekulargewicht des Ppropf-Polyamids, bestimmt über Gel-Permeations-Chromatographie (GPC), ungefähr den Molekulargewichten der linearen Polyamide entsprechen und dass das Ppropf-Polyamid eine deutliche Fließverbesserung der Schmelze ermöglicht. Ebenso ist es besonders wichtig, dass das Ppropf-Polyamid leicht auf für Polyamide üblichen Polymerisationsanlagen hergestellt werden kann. Die Oberflächengüte von Formkörpern kann über den Glanzwert gemessen oder visuell beurteilt werden.

[0027] Aus stofflicher Sicht umfaßt die Polyamidmischung A) bei den semikristallinen linearen Polyamiden a) solche, die z.B. ausgewählt sind aus PA6, PA66, PA12, PA6T, PA6T12, PA12T, wobei hier auch die Terephthalsäure (T) teilweise durch Isophthalsäure (I) oder Adipinsäure ersetzt sein kann oder Mischungen hiervon.

[0028] Die Polyamidmischung A) enthält weiterhin ein amorphes Polyamid c). Bevorzugt ist dieses ausgewählt aus PA MACM12, PA PACM12 oder Mischungen Copolyamide davon, sowie PA6I, PA MXDI, PA6I/MXDI, wobei Isophthalsäure (I) teilweise durch Terephthalsäure (T) oder Adipinsäure und MXDA teilweise durch PXDR ersetzt sein kann. Ganz besonders bevorzugt ist das amorphe Polyamid ausgewählt aus PA6I/6T und/oder PAMXDI/MXDT/6I/6T.

[0029] Die Polyamidmischung A) ist dabei so aufgebaut, daß die Bestandteile lineares Polyamid a) Ppropfpolyamid b) und amorphes Polyamid c) sowie gegebenenfalls Ruß d) zusammen 100 Gew.-% ergeben.

[0030] Die Polyamidmischung A) enthält dabei 0,5–95 Gew.-% des semikristallinen linearen Polyamids a) und 5–99 Gew.-% des verzweigten Ppropfpolyamids b) sowie 0,5–40 Gew.-% des amorphen Polyamids c). Das Ppropfpolyamid ist dabei wie vorstehend erläutert, aufgebaut.

[0031] Bevorzugt ist es, wenn die Polyamidmischung A) 0,5–80 Gew.-% des semikristallinen linearen Polyamids a) und 15–98,5 Gew.-% des verzweigten Ppropfpolyamids b) sowie 1–35 Gew.-% des amorphen Polyamids c) enthält. Ganz besonders bevorzugt liegen die Gewichtsverhältnisse im Bereich von 1 bis 64,5 Gew.-% für das semikristalline lineare Polyamid a und 18–79,5 Gew.-% für das verzweigte Ppropfpolyamid b) und 20–35 Gew.-% für das amorphe Polyamid c). In diesem Fall sind dann 0,5–2 Gew.-% Ruß enthalten.

[0032] Neben der Polyamidmischung A) enthält die Formmasse 40 bis 235 Teile, bevorzugt 40 bis 150 Teile bezogen auf 100 Teile Matrixkomponente an Verstärkungsstoffe B). Die Verstärkungsstoffe B sind dabei ausgewählt aus Glasfasern, Glas-Rovings, Glaskugeln, Glaspulver, Polymerfasern, Carbonfasern, Metallfasern oder Mineralien wie Talkum, Kaolin, Wollastonit, die bevorzugt geringe Partikelgrößen, hohe Dispergierneigung und hohe Aspektverhältnisse aufweisen. Selbstverständlich sind auch Mischungen hiervon oder geeignete Masterbatches einsetzbar.

[0033] Die Formmasse enthält neben der Polyamidmischung A) und dem Verstärkungsstoff B) üblich bekannte Zusätze C). Derartige Zusätze sind z.B. Stabilisatoren, Gleitmittel, Farbstoffe, Metallfilter, metallische Pigmente, gestanzte Metallfilter, Flammenschutzmittel, Schlagzähmodifikatoren, Antistatika, Leitfähigkeitsadditive, Antibeschlagmittel, optische Aufheller, Duftstoffe usw.

[0034] Die erfindungsgemäße Formmasse zeigt u. a. einen verbesserten Schmelzeffluß.

[0035] Durch den verbesserten Schmelzeffluß sowie durch die reduzierte Kristallisationsgeschwindigkeit sind optisch hochwertige Formteile in grösseren Dimensionen herstellbar. Die Formteile besitzen eine hervorragende Oberflächenqualität ausgedrückt durch den Oberflächenglanz unter einem Winkel von 60° grösser als 75. Ein besonderer Vorteil von Produkten mit sehr glatten Oberflächen, hergestellt aus der erfindungsgemässen

Formmasse, zeigt sich in einer ausgezeichneten Metallisierbarkeit nach galvanischen-, Kaschier- und Bedampfungsmethoden und einer ebenfalls ausgezeichneten Lackierbarkeit. Ferner können aus der erfindungsgemässen Formmasse hochwertige Produkte bei der Anwendung von Gas-Innendruck (GIT) oder Wasser-Innendruck Verfahren erhalten werden.

[0036] Durch den hohen Verstärkungsanteil der erfindungsgemässen Formmasse sind hochsteife Endprodukte herstellbar.

[0037] Zur Herstellung der erfindungsgemässen Formmasse können für die Herstellung von Polyamiden übliche Polymerisationsanlagen und für die Herstellung der Mischungen Knetter und/oder Ein- vorzugsweise Zweiwellenextruder, die geeignete Förder- und Knetelemente enthalten, eingesetzt werden. Bevorzugt werden die Matrixkomponenten und alle Zuschlagstoffe/Additive in die Einzugszone des Extruders dosiert und die Verstärkungstoffe über Sidefeeder, möglichst nahe der Austragsdüse, eingetragen und gemischt. Geeignete Massetemperaturen liegen zwischen 230°C und 300°C. Wahlweise können einzelne Zusätze auch In Form von geeigneten Masterbatch Granulaten oder als Kompaktate eingesetzt werden.

[0038] Die Herstellung der Formteile, Halbzeuge, Extrudate oder Hohlkörper erfolgt auf handelsüblichen Anlagen, wobei die geeigneten Verarbeitungstemperaturen zwischen 250°C und 300°C liegen. Bei der Verarbeitung können wahlweise einzelne Komponenten in Form von Masterbatch Granulaten oder Kompaktaten direkt in der Vorarbeitungsmaschine zugesetzt werden.

[0039] Bei der Herstellung der Pfropf-Polyamide und der linearen Polyamide können geeignete Regler zugesetzt werden um die Viskosität im gewünschten Bereich zu erhalten. Dabei werden vorzugsweise Monoamine oder Monocarbonsäuren eingesetzt. Besonders bevorzugt sind Regler wie 4-Amino-2,2,6,6-tetraalkyloperidin oder 2,6-Dialkylphenole mit Methylamin- oder Carboxylgruppe oder Reglertypen, die eine oder mehrere dieser Gruppen enthalten. Geeignete Zusatzmengen liegen bei 0,5 bis 5 mol% bezogen auf die eingesetzte Lactam- bzw. Diaminmenge.

[0040] Ferner können dem Polykondensationsansatz katalytisch wirksame Verbindungen auf Basis von Phosphorverbindungen, wie beispielsweise unterphosphoriger Säure, phosphoriger Säure oder Phosphorsäure, in Mengen von 10 bis 500 ppm zugesetzt werden, sowie geeignete Antioxidantien wie sterisch gehinderte Hydroxyphenole oder HALS-Stabilisatoren in Mengen von 0,05–0,5 Gew.-%.

[0041] Zur Verhinderung von Schaumbildung beim Polymerisations- oder Polykondensationsverfahren, können dem Polymersationsansatz geeignete Entschäumer auf Silicon oder Siliconderivaten, bevorzugt in Form stabiler wässriger Emulsionen mit Kieselsäurezusatz in Konzentrationen von 10 bis 500 ppm, zugegeben werden.

[0042] Eine weitere Variante besteht in der Zugabe von Schichtsilikaten wie beispielsweise Montmorillonit, Bentonit oder Glimmer bevorzugt mit hohen Aspect-Verhältnissen, die direkt bei der Extrusion der Formmasse zugegeben werden und die im Endprodukt in exfolierter Form vorliegen können.

[0043] Der Polymerisations- oder Polykondensationsansatz kann wahlweise geeignete Trenn- und Gleitmittel, wie beispielsweise Fettsäureester, Wachse oder Fettsäureamide, enthalten.

#### Ausführungsbeispiel

[0044] Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung verdeutlichen, ohne sie einzuschränken.

#### Messungen der Eigenschaften

[0045] Die Eigenschaften mit der Kennzeichnung „kond.“ wurden an konditionierten Prüfkörpern gemessen, die Eigenschaften mit der Bezeichnung „tro.“ wurden an trockenen Prüfkörpern gemessen. Die Konditionierung wurde nach ISO 1110 durchgeführt.

[0046] Die Messungen der thermischen Daten wurde an trockenem Granulat (120°C/24h) mit einem Perkin Elmer DSC-Gerät mit Aufheizgeschwindigkeiten von 20°C/min und Abkühlgeschwindigkeiten von 5°C/min durchgeführt. Die Schmelztemperatur wurde nach ISO 3146-C gemessen. Die Kristallisationstemperatur, Kristallisationsenthalpie und Kristallisationsgeschwindigkeit wurden im ersten Abkühlzyklus bestimmt. Zur Bestimmung der Glasumwandlungstemperatur (Tg) wurde die Probe auf ca. Tg + 20°C aufgeheizt, abgeschreckt und in einem zweiten Aufheizzyklus (20°C/min) gemessen.

[0047] Die mechanischen Eigenschaften Zug-E-Modul, Reissfestigkeit und Reissdehnung wurden durch Zugprüfungen an Normprüfkörpern nach ISO 527 gemessen.

[0048] Die Schlagzähigkeits- und Kerbschlagzähigkeitswerte wurden nach Charpy bei 23°C nach ISO 179eU und ISO 179eA bestimmt.

[0049] Die Wärmeformbeständigkeiten (HDT A und HDT C) wurden nach ISO 75 gemessen.

[0050] Die Fließlängen wurden in einer Spiralform 1,5 × 10 mm bei 290°C Messtemperatur, 100°C Formtemperatur und 1000 bar bestimmt.

[0051] Die Glanzmessungen wurden mit einem Lange-Farbmessgerät (Color-Pen) an Farbplättchen (FP) mit

3 mm Dicke bestimmt.

[0052] Eingesetzte Materialien:

- Grilon A28 (Fa. EMS-CHEMIE AG/CH) ein lineares, teilkristallines PA6 mit einer rel. Viskosität (1% in 98% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 23°C) von 2.81
- Grilon A23 (Fa. EMS-CHEMIE AG/CH) ein lineares, teilkristallines PA6 mit einer rel. Viskosität (1% in 98% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 23°C) von 2.44
- Grivory G21 (Fa. EMS-CHEMIE AG/CH) ein amorphes CoPolyamid (PA6I/6T)
- Glasfasern der Fa. Vetrotex
- PA6 Russ Masterbatch (Fa. EMS-CHEMIE AG/CH) mit 25% Russ-Anteil z.B.: Black Pearl 880 (Fa. Cabot)
- und für Polyamide übliche Additive unterschiedlicher Herkunft.

[0053] Als weiteres wird das für die Erfindung massgebliche, verzweigte Pfropf-Polyamid, ein verzweigtes Polyamid 6 (PA6v), nach EP 0 409 115 eingesetzt, das folgendermassen hergestellt wird.

[0054] In einem 130 l Autoldaven wurden 1737 g SMA 1000 (oligomeres Styrol-Maleinsäureanhydrid Copolymer, Mn 1000 g/mol mit ~7-8 Maleinsäureanhydrid-Einheiten Fa. Atofina) mit 40909,5 g Caprolactam, 2353,5 g Tridecylamin und 18 l Wasser eingefüllt, auf 265 °C aufgeheizt, bis ein Druck von 22 bar entstand, und bei diesem Druck 5 h gehalten. Danach wurde die Masse auf 260°C abgekühlt und während 6 h auf Normaldruck entspannt. Das verzweigte PA6 wurde ausgetragen, granuliert, mit Wasser extrahiert, um restliches Caprolactam und Oligomere-Anteile zu entfernen, und getrocknet.

[0055] Das verzweigte PA6 (PA6v) hat im Vergleich zu Grilon A23 folgende Eigenschaften (Tabelle 1)

Tabelle 1 Eigenschaften PA6v:

Eigenschaft	PA6v	Grilon A23
rel.Viskosität(1% in H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 23°C)	1.87	2.44
MVI (275°C/2.16kg) [ml/10min]	715	
MVI (275°C/5.00kg) [ml/10min]		≤ 280
H <sub>2</sub> O-Extrakt [%]	< 0.5	< 0.5
M <sub>n</sub> (GPC:PS Standard) [g/mol]	11800	14500
M <sub>w</sub> (GPC:PS Standard) [g/mol]	22200	29000
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	1.88	2
Scherviskosität 250°C 100/s [Pa s]	17	192
Scherviskosität 250°C 500/s [Pa s]	16	159
Scherviskosität 250°C 2100/s [Pa s]	15	100
Scherviskosität 270°C 100/s [Pa s]	11	121
Scherviskosität 270°C 500/s [Pa s]	11	113
Scherviskosität 270°C 2100/s [Pa s]	11	77

Herstellung der Beispiele (B1–B4) und der Vergleichsbeispiele (VB1–VB3):

[0056] In einem Doppelwellenextruder ZSK25 (Fa. Werner & Pfleiderer/D) wurden die Komponenten nach Tabelle 2 folgendermassen bei einer aufsteigenden Zylindertemperatur von maximal 260°C extrudiert, indem in den Einzug bei 100°C die Polyamidmischung mit Additiven eingebracht wurden und die Glasfasern über einen Sidefeeder (5–6 Zonen nach dem Einzug) in die Schmelze zudosiert wurden. Der Schmelzestrang wurde in einem Wasserbad gekühlt, granuliert und getrocknet.

[0057] Die so hergestellten Formmassen und daraus durch Spritzguss hergestellte Formteile haben die in Tabelle 3 aufgeführten Eigenschaften.

Tabelle 2 Zusammensetzung der Formmassen

Variante	VB1	VB2	B1	B2	B3	B4	B5	B6
Grilon A28	47.8							
Grilon A23		47.8		23.9	38.2	25.4	15.8	
PA6v			47.8	23.9	9.6	6.2	15.8	31.6
Grivory G21						16.2	16.2	16.2
GF	50	50	50	50	50	50	50	50
MB	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.6	1.6
Additive	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.6	0.7

Tabelle 3 Eigenschaften der Formmassen

	VB1	VB2	B1	B2	B3	B4	B5	B6
Fließlänge / mm	210	260	480	360	310	280	300	340
MVI (275°C/5 kg) / ml/10min	20	45	152	92	72	40	58	74
rel. Viskosität (0.5% m-Kresol 23°C)	1.87	1.71	1.47	1.56	1.60	1.55	1.50	1.46
E-Modul tro. / MPa	15500	16500	16000	15500	15500	15500	15700	15500
E-Modul kond. / MPa	9000	9500	12000	11000	11000	14200	14800	15000
Br.Sp. tro. / MPa	215	225	215	220	220	220	210	215
Br.Sp. kond. / MPa	140	120	145	145	120	180	180	160
Br.-Dehnung tro. / %	3.0	3.0	2.5	2.5	2.5	2.5	2.2	2.4
Br.-Dehnung kond. / %	5.5	5.0	3.5	3.5	4.0	2.8	2.2	2.4
Schlagzähigkeit 23°C tro. (Charpy) / kJ/m <sup>2</sup>	68	76	74	77	74	82	79	71
Schlagzähigkeit 23°C kond. (Charpy) / kJ/m <sup>2</sup>	71	79	75	74	76	70	74	69
Kerbschlagzähigkeit tro. (Charpy) / kJ/m <sup>2</sup>	11.4	13.5	13.7	12.8	13.6	13.1	13.1	13.6
Kerbschlagzähigkeit kond. (Charpy) / kJ/m <sup>2</sup>	17.2	18.8	14.4	18.0	17.6	12.3	13.6	12.9
Glanz 60° tro	65	71	74	75	72	80	79	80
Glanz 60° kond	61	69	74	74	72	81		
Glanz 20° tro	27	31	34	35	34	37	36	37
Glanz 20° kond	23	29	39	35	33	38		
HDT A	205	205	214	211	210	190	188	187
HDT C	130	170	185	165	170	110	101	99
Tg	48	48				65	67	67
Scherviskosität 290°C bei verschiedenen Schergeschwindigkeiten								



	VB1	VB2	B1	B2	B3	B4	B5	B6
50/s [Pa s]	668					225	131	144
100/s [Pa s]	517					200	129	114
200/s [Pa s]	387					186	127	109
500/s [Pa s]	252					162	113	106
800/s [Pa s]	198					141	98	96
1000/s [Pa s]	176					129	89	87
2500/s [Pa s]	104					72	48	41

## Patentansprüche

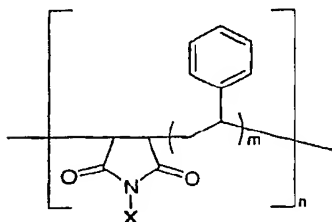
1. Polyamidformmasse für hochglänzende, steife Polyamidformkörper enthaltend

A) 100 Teile einer Polyamidmischung aus

a) 0,5–95 Gew.-% eines semikristallinen linearen Polyamids,

b) 5–99 Gew.% eines verzweigten Pfropf-Polyamids

b.1.) aus einer Styrol-Maleinimid-Grundstruktur der allgemeinen Formel 1



wobei –m für 1–5 und –n für 3–15 steht und die Molmasse der Grundstruktureinheit zwischen 600 und 9000 g/mol liegt und an der Stelle X angepfropften Polyaminsäureketten besteht und/oder

b.2.) erhalten durch hydrolytische Polymerisation aus Aminosäuren und/oder Lactamen als Grundbausteine wobei der Schmelze der Grundbausteinen verzweigend wirkende, Komponenten in folgenden Zusammensetzungen zugesetzt werden:

b.2.1.) 5–150 µMol/g Polymeres eines mindestens trifunktionellen, aus einem Amin oder einer Carbonsäure bestehenden Monomeren sowie

2. b.2.2.) 2–100 µMol/g Polymeres eines mindestens bi-funktionellen, wenn b.2.1.) ein Amin ist aus einer Carbonsäure oder wenn b.2.1.) eine Carbonsäure ist aus einem Amin bestehenden Monomeren

c) 0,5–40 Gew.-% eines amorphen Polyamids sowie

d) 0-2 Gew.-% Russ.

wobei  $a + b + c + d$  zusammen 100 Gew.-% ergeben sowie

B) 40–235 Teile Verstärkungsstoffe sowie

C) für Polyamidformmassen übliche Zusätze.

3. Polyamidformmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyamidmischung A) 0,5–80 Gew.-% des semikristallinen linearen Polyamids a), 15–98,5 Gew.-% des verzweigten Ppropf-Polyamids b), 1–35 Gew.-% amorphes Polyamid c) und 0–2 Gew.-% Russ d) enthält.

4. Polyamidformmase nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie 1-64,5 Gew.-% des semikristallinen linearen Polyamids a), 18-79,5 Gew.-% des verzweigten Pfropf-Polyamids b), 20-35 Gew.-% amorphes Polyamid c) und 0,5-2 Gew.-% Russ d) enthält.

5. Polyamidformmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie bei Verarbeitungstemperaturen Schmelzviskositäten bei Scherraten von  $\dot{\gamma} = 200/\text{s} < 300 \text{ Pas}$  und bei  $\dot{\gamma} = 1000 \text{ s} < 150 \text{ Pas}$  aufweist.

6. Polyamidformmasse nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die semikristallinen, linearen Polyamide a) ausgewählt sind aus PA6, PA66, PA12, PA6T, PA6T12, PA12T, wobei die Terephthalsäure (T) teilweise durch Isophthalsäure (I) oder Adipinsäure ersetzt sein kann oder Mischungen hiervon.

7. Polyamidformmasse nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass Pfropf-Polyamide b) eingesetzt werden, die sich von PA6, PA11, PA12 ableiten und mehr als 3 Arme aufwei-

sen.

8. Polyamidformmasse nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Ppropf-Polyamide b) eine relative Viskosität (1% in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 23°C) < 2.2 und 30°C über der Schmelztemperatur eine Schmelzviskosität ( $\dot{\gamma} = 500/\text{s}$ ) < 50 Pas aufweisen.

9. Polyamidformmasse nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Ppropf-Polyamid b) inhärent Gleitmittel wie z. B. langkettige n-Alkylene enthalten.

10. Polyamidformmasse nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Ppropf-Polyamide b) eine Molekulargewichtsverteilung (GPC/Standard Polystyrol) aufweisen, die etwa der Verteilung des semikristallinen Polyamids a) entspricht.

11. Polyamidformmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das amorphe Polyamid c) ausgewählt ist aus PA MACM12, PA PACM12 oder Mischungen/CoPolyamide davon sowie PA6I, PAMXDI, PA 6I/MXDI wobei Isophthalsäure (I) teilweise durch Terephthalsäure (T) oder Adipinsäure und MXDA teilweise durch PXDR ersetzt werden kann.

12. Polyamidformmasse nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das amorphe Polyamid c) ausgewählt ist aus PA6I/6T und oder PAMXDI/MXDT/6I/6T.

13. Polyamidformmasse nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Verstärkungsstoffe B) ausgewählt sind aus Glasfasern, Carbonfasern, Mineralien wie Talk, Glimmer, Kaolin, Wollastonite, Nanocomposite, Whiskers und weiteren für Polyamid üblichen Verstärkungsstoffen oder Mischungen hiervon.

14. Polyamidformmasse nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyamidformmasse A) übliche Zusätze C) enthält.

15. Polyamidformmasse nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusätze C) ausgewählt sind aus Schlagzähigkeits-Modifikatoren, W-, Hitze- und Verarbeitungsstabilisatoren sowie Gleitmittel die auch inhärent im Ppropf-Polyamid enthalten sein können.

16. Formteile hergestellt mit Formmassen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Formteile eine hervorragende Oberflächenqualität ausgedrückt durch den Oberflächenglanz unter einem Winkel von 60° grösser als 75 besitzen.

17. Verwendung der Polyamidformmassen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 15, zur Herstellung von Formteilen durch Verarbeitungsverfahren wie Spritzguss, Extrusion, Extrusionsblasformen, GIT, WIT, Mikrospritzguss, Spritzblasen, Pultrusion, Tiefziehen oder weitere für Polyamide geeignete Verarbeitungsverfahren.

18. Verwendung nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass Bauteile für industrielle, optische, elektrische, sanitäre Anwendungen und oder Bauteile im Automobilbereich hergestellt werden.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen